

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-006950

(43)Date of publication of application : 11.01.1990

(51)Int. Cl.

G03C 7/38

(21)Application number : 63-079217

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 30.03.1988

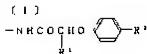
(72)Inventor : IKESU SATORU
MIZUKURA NOBORU

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the dispersibility and dispersion stability of a 5-pyrazolone magenta coupler having a specific ballast group as a partial structure in silver halide emulsions by incorporating the above-mentioned magenta coupler into at least one layer of silver halide emulsion layers.

CONSTITUTION: The 5-pyrazolone magenta coupler having the ballast group expressed by the formula I as the partial structure is incorporated into at least one layer of the silver halide emulsion layers on a base. In the formula I, R1 denotes a hydrogen atom or 1-20C straight chain or branched alkyl group. This coupler is usually usable in a 7×10^{-2} - 7×10^{-1} mol, more characteristic 1×10^{-1} - 4×10^{-1} mol range per 1mol silver halide. The dispersibility and dispersion stability of the coupler in the silver halide emulsion are improved in this way.



⑫ 公開特許公報(A) 平2-6950

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月11日

G 03 C 7/38

7915-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全21頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特 願 昭63-79217

⑰ 出 願 昭63(1988)3月30日

⑱ 発 明 者 池 洲 悟 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑲ 発 明 者 水 倉 登 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑳ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

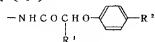
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式〔1〕で表されるパラスト基を部分構造として有する5-ピラゾロン系マゼンタカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔1〕



〔式中、R¹は水素原子または炭素数1～20の直鎖もしくは分岐アルキル基を表し、R²は炭素数5以上の直鎖アルキル基を表す。〕

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関

し、詳しくは特定のパラスト基を持つ5-ピラゾロン系マゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

〔発明の背景〕

ハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、適宜「カラー感光材料」等と称す）において、マゼンタ色素を形成するマゼンタカプラーとしては、これまで5-ピラゾロン類が広く使われてきた。このカプラーを写真乳剤層に添加するために、カプラー分子中に親油性のパラスト基を導入し、高沸点有機溶媒に溶解して後、ゼラチンで代表される親水性コロイド中に乳化分散して添加する方法が有用である。

カプラーに要求される基本的性質としては、高沸点有機溶媒等に対する溶解性が大きいこと、ハロゲン化銀乳剤中での分散性および分散安定性が良好で容易に析出しないこと、分光吸収特性に優れた色調が良好で広範囲色再現域における鮮明な色素画像が形成されること、得られる色素画像が光、熱、湿度等に対して堅牢なこと、並びに安価な原

料から簡単な合成法で再現性良く、しかも高収率で得られること等が求められる。

これらの性能に及ばずバラスト基の役割は大きく、特公開44-3660号、同48-25655号、同48-25932号、同48-25934号、同49-16057号、同51-40804号、特開昭47-4481号、同49-8228号、同50-19435号、同51-126831号、同52-86333号、同56-30126号、同57-146251号、同58-42045号、同59-177557号、同60-24547号、米国特許2,908,573号、同292,0961号、同3,227,544号等に特定のバラスト基が提案されている。

しかしながら、これらのバラスト基も前記性能を満足するには未だ不十分である。例えば、特公開48-25934号には2-(3-ドデシルオキシフェノキシ)フタルアミド基(1)、特開昭47-4481号には4,6-ジシクロペンチル-3-メチルフェノキシ基(2)、特公開44-3660号には2,4-ジ-sec-アミルフェノキシセトアミド基(3)、特開昭52-86333号には4-ニルフェノキシカルボニルエチルアミド基(4)、特開昭59-177557号にはスルファモイルフェニレ

本発明の第2の目的は、形成されるマゼンタ色素の分光吸収特性が良好で、しかも高感度で階調が優れたカラー感光材料を提供することにある。

本発明の第3の目的は、形成された色素画像が光、熱、湿気等に対し優れた堅牢性を有するカラー感光材料を提供することにある。

本発明の第4の目的は、安価な原料から簡単な合成法で高収率かつ再現性良く得られるマゼンタカブラーを含有するカラー感光材料を提供することにある。

(発明の構成)

本発明の上記目的は、支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式〔I〕で表されるバラスト基を部分構造として有する5-ピラゾロン系マゼンタカブラーを含有させることによって達成される。



ンスルホニル基(5)、特公開51-40804号には4-ニルフェノキシアセトアミド基(6)が、バラスト基として開示されている。上記バラスト基の内、(1)、(2)、(4)および(6)を5-ピラゾロンに導入したマゼンタカブラーは、いずれも高沸点有機溶媒に対し優れた溶解性を示すが、(1)および(4)は生成色素の分光吸収がブロードであり、(2)および(6)はカブラーの精製純化が困難である。(3)は高沸点有機溶媒への溶解性が十分とは言えず、(5)も発色性の改良は見られるものの高沸点有機溶媒への溶解性が不足する。

従って前記カブラーに要求される基本的性質を全て満足するバラスト基の開発が要請されている。
〔発明の目的〕

本発明は上記の事情に鑑みて為されたものであり、本発明の第1の目的は、有機溶媒(高沸点有機溶媒および低沸点有機溶媒)に対する溶解性が大きく、ハロゲン化銀乳剤中での分散性および分散安定性が良好なマゼンタカブラーを含有するカラー感光材料を提供することにある。

式中、R¹は水素原子または炭素数1〜20の直鎖もしくは分岐アルキル基を表す。

以下、本発明をより具体的に説明する。

本発明に用いられる5-ピラゾロン系マゼンタカブラーは下記一般式〔M-1〕で表される。

一般式〔M-1〕



一般式〔M-1〕において、R¹およびR⁴は各々、置換基を表し、R¹およびR⁴の少なくとも1つは前記一般式〔I〕で表される4-アルキルフェノキシアセトアミド基を部分構造として有する基である。

Xは水素原子または発色現象主薬の酸化物との反応により離脱しうる基を表す。

また、一般式〔M-1〕で表されるマゼンタカブラーはピルル体やポリマーカブラーを形成する場合も含む。

更に詳しく述べるとR³はアリール基を表し、好ましくは置換基を有するフェニル基である。好ましい置換基としては、ハロゲン原子（例えば弗素、塩素、臭素等）、アルキル基（例えばメチル、エチル、ブチル等）、アルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ、ナフトキシ等）、アシルアミノ基（例えば α -(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブチルアミド、ベンズアミド等）、スルホニルアミノ基（例えばヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド等）、スルファモイル基（例えばメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等）、カルバモイル基（例えばブチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等）、スルホニル基（例えばメチルスルホニル、ドデシルスルホニル、ベンゼンスルホニル等）、アシルオキシ基、エステル基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

R⁴はアニリノ基（例えばアニリノ、2-クロロアニリノ、2,4-ジクロロアニリノ、4-シアンアニ

リノ、2,4-ジクロロ-5-メトキシアニリノ等）、アシルアミノ基（例えばテトラデカンアミド、 α -(3-ペンタデシルフェノキシ)ブチルアミド、ベンズアミド、3-アセトアミドベンズアミド、3-ベンゼンスルホンアミドベンズアミド等）、ウレイド基（例えばメチルウレイド、フェニルウレイド等）またはカルバモイル基（例えばテトラデシルカルバモイル、フェニルカルバモイル等）を表す。

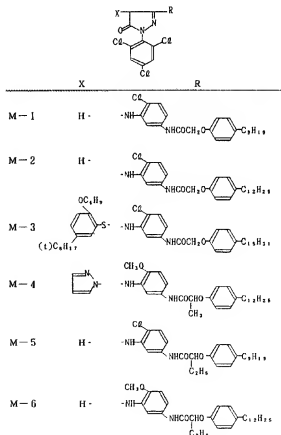
Xの表す発色現象主奏の酸化体との反応により離脱しうる基としては、例えばハロゲン原子（塩素、臭素、弗素原子等）及びアルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキシザリルオキシ、アルコキシオキシザリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、複素環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、N原子で結合した含窒素複素環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ等の各基が挙げられる。

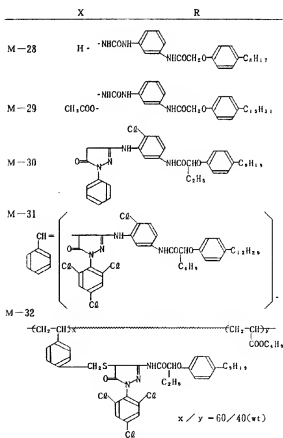
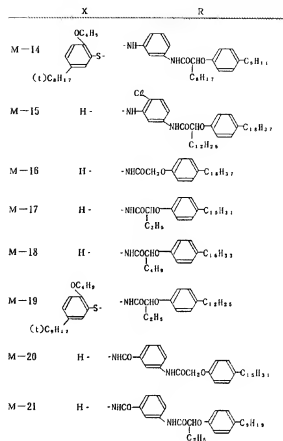
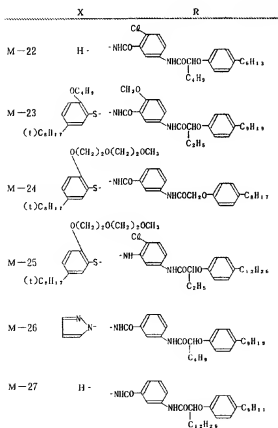
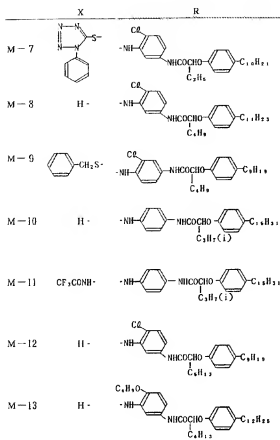
一般式〔M-I〕において、R²およびR⁴の少なくとも1つは前記一般式〔I〕で表される基を部分構造として有する。

前記一般式〔I〕において、R¹で表される炭素数1~20の直鎖または分岐アルキル基としては、メチル、エチル、*i*-プロピル、ブチル、*t*-ブチル、ヘキシル、オクシル、デシル、*sec*-ドデシル、オクタデシル等の基が挙げられる。R¹として特に好ましくは水素原子または炭素数1~12のアルキル基である。

R²で表される炭素数5以上の直鎖アルキル基としては、ペンチル、ヘキシル、オクシル、ドデシル、オクタデシル等の基が挙げられる。R²として特に好ましくは炭素数5~18の直鎖アルキル基である。

以下に本発明の一般式〔M-I〕で表されるマゼンタカブラー（以下、本発明のマゼンタカブラーという）の代表例を示すが、これらに限定されるものではない。





有する少なくとも1つの緑感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるマゼンタ色素画像形成構成単位(マゼンタカプラーの少なくとも1つは本発明のマゼンタカプラーである)、少なくとも1つのイエローカプラーを含有する少なくとも1つの青感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるイエロー色素画像形成構成単位を支持体上に担持させたものからなる。感光材料は、追加の層たとえばフィルター層、中間層、保護層、下塗り層等を有することができる。

本発明のマゼンタカプラーを乳剤に含有せしめるには、従来公知の方法に従えばよい。例えばトリクレジルホスフェート、ジブチルフタレート等の沸点が175℃以上の高沸点有機溶媒または酢酸エチル、プロピオン酸ブチル等の低沸点溶媒のそれぞれ単独にまたは必要に応じてそれらの混合物に本発明のマゼンタカプラーを単独または併用して溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次に高速度回転ミキサーまたはコロイドミルで乳化した後、ハロゲン化銀に添加して本発明に使用するハロゲン化銀乳剤を調製するこ

とすることができる。

これらについては、例えばリサーチ・ディスクリージャー (Research Disclosure) 176巻、22～31頁(1978年12月)の記載を参考にすることができる。

本発明のカラー感光材料は、当業界公知の発色現象処理を行うことにより画像を形成することができる。

本発明に係るカラー感光材料は、親水性コロイド層中に発色現象主薬を発色現象主薬そのものとして、あるいはそのプレカーサーとして含有し、アルカリ性の活性化浴により処理することでもできる。

本発明のカラー感光材料は、発色現象後、漂白処理、定着処理を施される。漂白処理は定着処理と同時に進行してもよい。

定着処理の後には、通常は水洗処理が行われる。また水洗処理の代替えとして安定化処理を行ってもよいし、両者を併用してもよい。

本発明のマゼンタカプラーは多色カラー感光材

とができる。

本発明のカプラーは通常ハロゲン化銀1モル当たり $7 \times 10^{-2} \sim 7 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-1} \sim 4 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。

また本発明のカプラーは他の種類のマゼンタカプラーと併用することもできる。

本発明に好ましく用いられるハロゲン化銀組成としては、塩化銀、塩臭化銀または塩沃臭化銀がある。また更に、塩化銀と臭化銀の混合物等の組合せ混合物であってもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感される。また、所望の波長域に光学的に増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカプリーの防止、及び/又は写真真性能を安定に保つことを目的として写真業界においてカプリー防止剤または安定剤として知られている化合物を加えることができる。

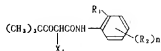
本発明のカラー感光材料には、通常感光材料に用いられる色カプリー防止剤、色素画像安定化剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、マット剤、界面活性

料と成すためにイエローカプラー、シアンカプラーと組み合わせて用いられる。

イエローカプラーとしては、閉鎖または複素環のゲトメチレン化合物が用いられるが、高い発色濃度を与える点では α -ベンゾイルアセトアニリド系化合物が、また発色々々の堅牢性、特に耐光性の面では α -ビバロイルアセトアニリド系化合物が好ましい。

特に好ましく用いられるイエローカプラーとして、下記一般式〔Y-I〕で表される化合物が挙げられる。

〔Y-I〕



式中、 R_1 はハロゲン原子、アルコキシ基またはアルキル基を表し、 R_2 はベンゼン環に置換可能な基を表し、 n は1または2の整数を表す。 n が2の時、2個の R_2 は同じでも異なってもよい。

X₁は発色現象主薬の酸化物との反応により離脱しうる基を表す。

R₁で表される置換基の内、好ましくはハロゲン原子および低級アルコキシ基であり、特にハロゲン原子（弗素、塩素、臭素等）が好ましい。

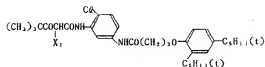
R₂で表される置換基は特に制限されないが、好ましくはR'₂CONH-, R'₂SO₂NH-, R'₂OCONH- (R'₂は置換基を有してもよいアルキル基)である。中でもR'₂CONH-が好ましい。

X₂で表される置換基として好ましくはアリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基および-N⁺(Z)

(Zは窒素原子と共に、炭素、酸素、窒素、硫黄の各原子の中から選ばれた原子により5～6員環を形成するに要する原子群)であり、特にアリーロキシ基および -N⁺(Z) が好ましい。

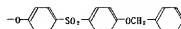
以下にイエローカブラーの代表的具体例を示す。

以下 余白

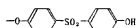


X₁

Y-1



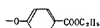
Y-2



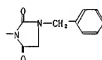
Y-3



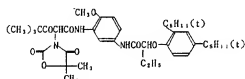
Y-4



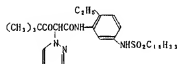
Y-5



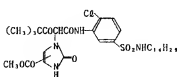
Y-11



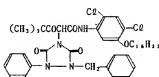
Y-12



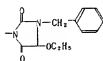
Y-13



Y-14



Y-6



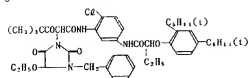
Y-7



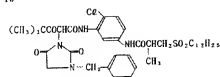
Y-8



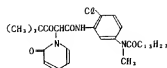
Y-9



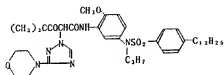
Y-10



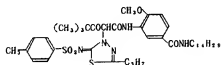
Y-15



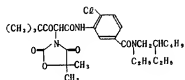
Y-16



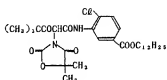
Y-17



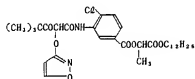
Y-18



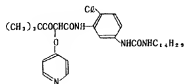
Y-23



Y-24

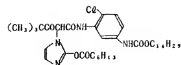


Y-25

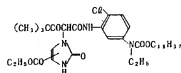


本発明のマゼンタカブラーは溶解性、分散安定性、分光吸収特性、耐光性を改良したカブラーであるが、上述した黄色カブラーの中、幾つかのものは本発明マゼンタカブラーと組み合わせると更

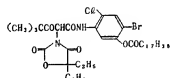
Y-19



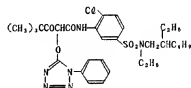
Y-20



Y-21



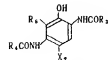
Y-22



に性能を改良できる。理由は確かではないが、多分イエローカブラーより離脱した成分が、その効果を発揮するものと思われる。

シアンカブラーとしては、ナフトール系およびフェノール系シアンカブラーが用いられるが、下記一般式〔C-I〕および〔C-II〕で表されるカブラーが特に好ましい。

一般式〔C-I〕



式中、 R_1 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表し、 R_2 はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表す。また R_4 と R_5 が結合して5員または6員環を形成してもよい。

X_1 は水素原子または発色現象主薬の酸化物と

の反応により離脱しうる基を表す。

一般式〔C-Ⅱ〕



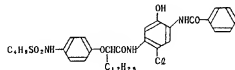
式中、R₄はアルキル基またはアリール基を表し、R₇は炭素数1～5のアルキル基またはアルコキシ基を表し、X₁は水素原子または発色現象主薬の酸化物との反応により離脱しうる基を表す。また、R₇とX₁は互いに結合して5員または6員環を形成してもよい。

一般式〔C-Ⅰ〕において、R₃で表される置換基の内、好ましくはアリール基であり、特にハロゲン原子、アルキルスルホンアミド基、アルコキシ基、シアノ基等で置換されたアリール基が好ましい。R₄で表される置換基として好ましくは、アリールオキシアルキル基であり、特にパラスタ基で置換されたアリールオキシ分岐アルキル基が好ましい。X₂としてはハロゲン原子が好ましく、特に塩素原子が好ましい。

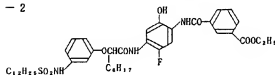
一般式〔C-Ⅱ〕において、R₄で表される置換基の内、好ましくは置換・アリールオキシアルキル基であり、特に好ましくは一般式〔C-Ⅰ〕におけるR₄と同様の置換されたアリールオキシ分岐アルキル基である。X₂としてはハロゲン原子、特に塩素原子が好ましい。

以下にシアンカブラーの代表的具体例を示す。

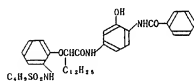
C-Ⅰ



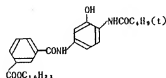
C-Ⅱ



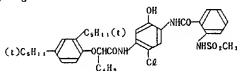
C-Ⅲ



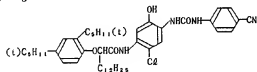
C-Ⅳ



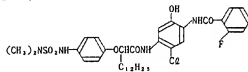
C-Ⅴ



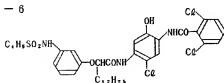
C-Ⅵ



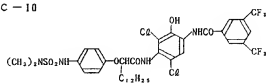
C-Ⅶ



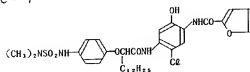
C-Ⅷ



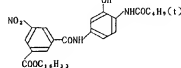
C-Ⅸ



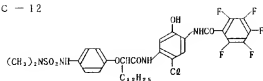
C-Ⅹ



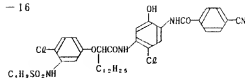
C-Ⅺ



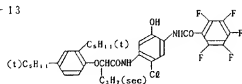
C-12



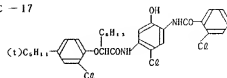
C-16



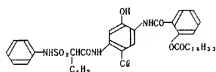
C-13



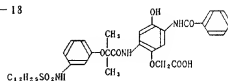
C-17



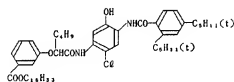
C-14



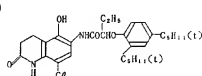
C-18



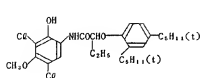
C-15



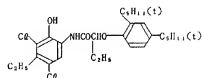
C-19



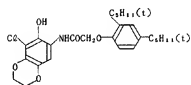
C-20



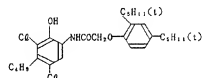
C-24



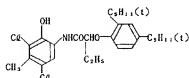
C-21



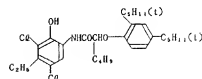
C-25



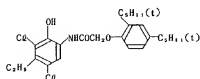
C-22



C-26



C-23



〔実施例〕

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

実施例-1

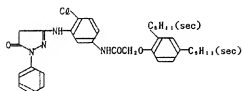
表-1に示ような本発明のマゼンタカプラー

および比較カプラーを各々1gずつ取り、カプラー重量の1倍量のジオクチルフタレートおよび3倍量の酢酸エチルを加え、完全に溶解する温度を測定した。

表 - 1

実験No.	使用カプラー	溶解温度(°C)
1(本発明)	M-1	室温
2(〃)	〃 3	〃
3(〃)	〃 5	〃
4(〃)	〃 6	〃
5(〃)	〃 10	〃
6(〃)	〃 11	〃
7(〃)	〃 12	〃
8(〃)	〃 15	〃
9(〃)	〃 16	〃
10(〃)	〃 17	〃
11(〃)	〃 20	〃
12(〃)	〃 29	〃
13(比較)	比較カプラー1*	50
14(〃)	〃 2*	60
15(〃)	〃 3*	60

* 比較カプラー 1



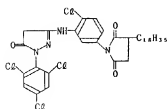
設することにより、カラー感光材料を作製した。なお、以下の実施例において感光材料中への添加量は100cm²当りのものを示す。

- (1) 16mgのゼラチン、4mgの緑感性塩臭化銀乳剤、 7×10^{-4} モルの本発明のカプラーM-1および0.1mgの2,5-ジ-*t*-オクチルハイドロキノンを溶解した1.9mgのジオクチルフタレートを含む層。
- (2) 9mgのゼラチンを含むゼラチン保護層。

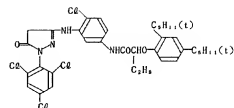
以上のようにして得られた試料を本発明の試料1とした。

一方、本発明のカプラーM-1の代りに下記に示す比較カプラー4, 5, 6および7を、それぞれ用いた以外は試料1と同様にして比較試料2, 3, 4および5を作製した。

比較カプラー 4



* 比較カプラー 2



* 比較カプラー 3

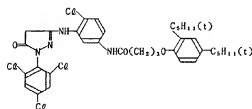
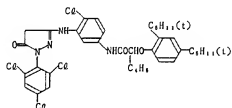


表-1から明らかなように、本発明のカプラーは有機溶媒(高沸点有機溶媒および低沸点有機溶媒)に対し優れた溶解性を有することがわかる。

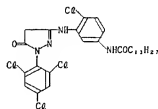
実施例 - 2

次の層をポリエチレン樹脂コート紙上に順次塗

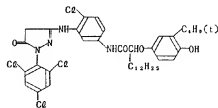
比較カプラー 5



比較カプラー 6



比較カプラー 7



試料1~5をセンチメートル法に従って光密度を測定し、次いで下記の順序により33℃で処理を行った。

(処理工程)

発色現象 3分30秒
漂白定着 1分30秒
水洗 3分

発色現象液および漂白定着液の組成は下記の通りである。

(発色現象液)

N-エチル-N-β-メタンスルホンアミド
エチル-3-メチル-4-アミノアニリン
・硫酸塩 4.9g
ヒドロキシルアミン硫酸塩 2.0g
炭酸カリウム 25.0g
臭化ナトリウム 0.6g
無水亜硫酸ナトリウム 2.0g
ベンジルアルコール 13 ml
ポリエチレングリコール
(平均重合度 400) 3.0ml
水を加えて全量を1ℓとし、水酸化ナトリウム

でpH 10.0に調整する。

(漂白定着液)

エチレンジアミン四酢酸鉄 (Ⅲ)
ナトリウム塩 6.0g
チオ硫酸アンモニウム 100.0g
重亜硫酸ナトリウム 10.0g
メタ重亜硫酸ナトリウム 3.0g

水を加えて全量を1ℓとし、アンモニア水でpH 7.0に調整する。

得られたマゼンタ色画像を濃度計(コニカ株式会社製KD-7R型)を用いて濃度測定し、感度、カブリ、最高濃度(Dmax)および濃度が1.0の時の極大吸収波長(λmax)並びにその時の半値幅を求めた。なお、感度は試料1の感度を100とした時の相対感度であり、半値幅は下記の式により算出した。

$$\text{半値幅} = \lambda_L - \lambda_S$$

λ_L: 画像濃度が0.5になる長波長側の波長

λ_S: 画像濃度が0.5になる短波長側の波長

結果を併せて表-2に示す。

表-2

試料No.	使用カブリ	感度	カブリ	Dmax	λmax (nm)	半値幅 (nm)
1(本発明)	M-1	100	0.03	2.54	535	112
2(比較)	比較-4	92	0.04	2.48	529	113
3(〃)	〃 5	93	0.04	2.46	532	113
4(〃)	〃 6	91	0.03	2.40	534	119
5(〃)	〃 7	91	0.03	2.38	536	118

表-2より比較カブリ-6および7は、半値幅が大きく分光吸収がブロードであることがわかる。また、比較カブリ-4および5は半値幅に可成りの改良が見られるもののλmaxが若干短波である。

これに反して、本発明のカブリ-M-1は半値幅、λmax共に良好で、ペーパー用マゼンタカブリとして優れた色再現性を示した。なお、感度も比較カブリに比べて高く、優れたカブリであることがわかる。

実施例-3

使用カブリとして本発明のカブリ-M-5, M-8, M-10, M-12, M-14を用いて実施例-1と同様の操作で試料6, 7, 8, 9および10を作

製した。これらの試料に実施例-2と全く同様の処理を施して表-3に示す結果を得た。

表-3

試料No.	使用カブリ	感度	カブリ	Dmax	λmax (nm)	半値幅 (nm)
6(本発明)	M-6	103	0.03	2.55	534	111
7(〃)	〃 8	102	0.03	2.52	534	111
8(〃)	〃 10	104	0.04	2.54	533	110
9(〃)	〃 12	103	0.03	2.50	534	111
10(〃)	〃 14	112	0.04	2.59	534	110

表-3より本発明のカブリを用いて作製した試料は、発色性、色再現性いずれも優れていることがわかる。

実施例-4

(ハロゲン化銀乳剤の調製)

中性法、同時混合法により、表-4に示す5種類のハロゲン化銀乳剤を調製した。

以下余白

表-4

乳剤No.	AgCl %	AgBr %	平均 粒径 μ m	化学増感剤	分光増感色素
En-1	99.5	0.5	0.67	チオ硫酸	SD-1*
En-2	99.5	0.5	0.46	ナトリウム*	SD-2*
En-3	99.5	0.5	0.43	塩化金酸*	SD-3*
En-4	10	90	0.67		SD-1*
En-5	30	70	0.46	チオ硫酸	SD-2*
En-6	30	70	0.43	ナトリウム*	SD-1*

*1 ハロゲン化銀1モル当り2mg添加

*2 ハロゲン化銀1モル当り 5×10^{-3} モル添加

*3 ハロゲン化銀1モル当り0.9ミリモル添加

*4 ハロゲン化銀1モル当り0.7ミリモル添加

*5 ハロゲン化銀1モル当り0.2ミリモル添加

それぞれのハロゲン化銀乳剤は化学増感終了後
に乳剤安定剤として下記に示すSTB-1をハロゲ
ン化銀1モル当り、 5×10^{-3} モル添加した。

以下余白

(ハロゲン化銀カラー写真感光材料試料の作製)

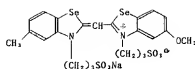
次いで、以下の各層をアナターゼ型の酸化チタ
ンを含有したポリエチレン樹脂コート紙上に順番
に塗設することによりハロゲン化銀カラー写真感
光材料を調製した。

(1) 20mgのゼラチン、銀量として5mgの青感性
ハロゲン化銀乳剤(En-1)、そして8mgの
Y-カプラー*および0.1mgの2,5-ジ-*t*-オク
チルヒドロキノンと溶解した3mgのジオク
チルフタレートカプラー溶液を含む層。

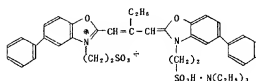
(2) 12mgのゼラチン、0.5mgの2,5-ジ-*t*-オク
チルヒドロキノンおよび4mgの紫外線吸収剤
*を溶解した2mgのジブチルフタレート紫外
線吸収剤溶液を含む中間層。

(3) 18mgのゼラチン、銀量として4mgの緑感性
ハロゲン化銀乳剤(En-2)、そして5mgの
M-カプラー*と2mgの酸化防止剤*および
0.2mgの2,5-ジ-*t*-オクチルヒドロキノンと
溶解した2.5mgのジブチルフタレートカ
プラー溶液を含む層。

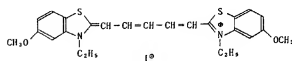
(SD-1)



(SD-2)



(SD-3)



(STB-1)



(4) (2)と同じ組成物を含む中間層。

(5) 16mgのゼラチン、銀量として4mgの赤感性
ハロゲン化銀乳剤(En-3)、そして3.5mg
のC-カプラー*および0.1mgの2,5-ジ-*t*-オ
クチルヒドロキノンと溶解した2.0mgのトリ
クレジルホスフェートカプラー溶液を含む層。

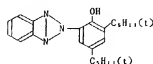
(6) 9mgのゼラチンを含有しているゼラチン保
護層。

(1)から(6)の各層には塗布助剤を添加し、更
に(4)および(6)の層にはゼラチン架橋剤を添加
した。

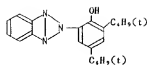
(2),(4)の紫外線吸収剤としては、U-1とU-
2の等モル混合物を用いた。

(3)の酸化防止剤として、ジ-*t*-ペンチルハイ
ドロキノン-ジ-*t*-オクチルエーテルを用いた。

U-1



U-2



得られた試料を感光計KS-7型(コニカ株式会社製)を使用してウェッジ露光後、以下の発色現象処理工程にしたがって処理した後、光学濃度計(コニカ株式会社製PDA-65型)を用いて感度、かぶり、緑感光性乳剤層の最高濃度(D_{max})を測定した。(ただし、感度は試料11を100とした時の相対感度)また、マゼンタ色素画像の濃度が1.0のときの極大吸収波長λ_{max}、並びにそのときの半値幅を測定した。

また、得られた試料をキセノンフュードメータに15日間照射して、初濃度1.0における色素画像の残存率(%)を求めることにより耐光性を評価した。

各層に用いられたY-カプラー、M-カプラー、C-カプラーとその結果を表-5に示す。

[処理工程]

発色現象	34.7±0.3℃	45秒
漂白定着	34.7±0.5℃	45秒
安定化	30 ~ 34℃	90秒
乾燥	60 ~ 80℃	60秒

[発色現象液]

純水	800mg
トリエタノールアミン	8g
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	5g
塩化カリウム	2g
N-エチル-N-β-メタンスルホン アミドエチル-3-メチル-4-アミ ノアニリン・硫酸塩	5g
テトラボリ硫酸ナトリウム	2g
炭酸カリウム	30g
亜硫酸カリウム	0.2g
感光増白剤(4,4'-ジアミノ スチルベンジスルホン酸誘導体)	1g

純水を加えて全量を1ℓとし、pH10.2に調整する。

[漂白定着液]

エチレンジアミン四酢酸第2鉄	
アンモニウム2水塩	60g
エチレンジアミン四酢酸	3g
チオ硫酸アンモニウム(70%溶液)	100ml
亜硫酸アンモニウム(40%溶液)	27.5ml

水を加えて全量を1ℓとし、炭酸カリウムまたは水酢酸でpH5.7に調整する。

[安定化液]

5-クロロ-2-メチル-4- イソチアゾリン-3-オン	1g
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	2g

水を加えて1ℓとし、硫酸または水酸化カリウムでpHを7.0に調整する。

以下余白

表-5

試料 No.	層(1) イエロー カプラー	層(3) マゼンタ カプラー	層(5) シアン カプラー	感 度	カブリ	D _{max}	λ max (nm)	半値幅 (nm)	色 素 残存率 (%)
11(本発明)	Y-1	M-1	C-12	100	0.03	2.52	535	111	77
12(")	Y-5	"	"	100	0.03	2.51	535	112	77
13(")	Y-9	"	"	101	0.03	2.52	535	111	77
14(")	Y-4	"	"	99	0.03	2.54	534	112	77
15(")	Y-25	"	"	100	0.03	2.52	535	112	76
16(")	Y-10	"	C-24	100	0.03	2.52	535	111	77
17(")	Y-5	M-5	C-12	99	0.03	2.54	534	111	78
18(")	Y-9	"	C-22	100	0.03	2.52	534	112	78
19(")	Y-5	M-12	C-12	100	0.04	2.53	533	111	78
20(")	Y-10	"	C-22	101	0.03	2.54	534	110	76
21(")	"	M-15	C-24	100	0.03	2.52	533	110	78
22(")	"	"	C-12	99	0.03	2.52	533	111	78
23(比 較)	"	比較4	"	92	0.04	2.45	529	113	74
24(")	"	比較6	"	91	0.03	2.40	534	119	50
25(")	"	比較7	"	92	0.03	2.38	536	118	69

表-5 から明らかなように、本発明のマゼンタカプラーを用いた試料11~22は、比較カプラー4を用いた試料23よりも λ maxが長波であり、また、比較カプラー6および7を用いた試料24および25よりも半値幅が小さく、ペーパー用マゼンタカプラーとして優れた色再現性を示した。更には、本発明のマゼンタカプラーを用いた試料11~22は、比較カプラー4, 6, 7を用いた試料23, 24および25よりも、発色性、耐光性ともに優れており、本発明のマゼンタカプラーが極めて優れていることがわかる。

実施例-5

実施例-4で作製したハロゲン化銀カラー写真感光材料の(1)の青感光性ハロゲン化銀乳剤を表-4のE_m-4に、(3)の緑感光性ハロゲン化銀乳剤を表-4のE_m-5に、(5)の赤感光性ハロゲン化銀乳剤を表-4のE_m-6に、それぞれ代え、(1),(3),(5)に各々、表-6に示すY-カプラー、M-カプラー、C-カプラーを用いる以外は、すべて実施例-4と同様にしてハロゲン化銀

カラー写真感光材料試料26~40を作製した。

得られた試料を感光計KS-7型(コニカ株式会社製)を使用してウェッジ露光後、実施例-2と同様の処理をした後、実施例-4と同様な測定を行った。

結果を表-6に示す。

以下、余白

- 増感色素Ⅰ…
銀 1 モルに対して 3×10^{-5} モル
- 増感色素Ⅱ…
銀 1 モルに対して 1.0×10^{-4} モル
- シアンカプラー (C' - 1) …
銀 1 モルに対して 0.02 モル
- カラードシアンカプラー (CC - 1) …
銀 1 モルに対して 0.0015 モル
- DIR 化合物 (D - 2) …
銀 1 モルに対して 0.001 モル
- (5) : 中間層
- 第 2 層と同じ組成のゼラチン層。
- (6) : 低感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層
- E a - 7 …銀塗布量 $1.5 g/m^2$
- 増感色素Ⅲ…
銀 1 モルに対して 2.5×10^{-4} モル
- 増感色素Ⅳ…
銀 1 モルに対して 1.2×10^{-3} モル
- マゼンタカプラー (M' - 1) …
銀 1 モルに対して 0.050 モル
- ハイドロキノンの乳化分散物とを含むゼラチン層。
- (9) : 低感度青感性ハロゲン化銀乳剤層
- 平均粒径 $0.48 \mu m$, AgI 15 モル % を含む AgBr からなる
- 単分散乳剤 (E m - 9) 銀塗布量 $0.9 g/m^2$
- 増感色素Ⅴ…
銀 1 モルに対して 1.3×10^{-3} モル
- イエローカプラー (Y' - 1) …
銀 1 モルに対して 0.29 モル
- (10) : 高感度青感性ハロゲン化銀乳剤層
- 平均粒径 $0.8 \mu m$, AgI 15 モル % を含む AgBr からなる
- 単分散乳剤 (E m - 10) 銀塗布量 $0.5 g/m^2$
- 増感色素Ⅵ…
銀 1 モルに対して 1.0×10^{-4} モル
- イエローカプラー (Y' - 1) …
銀 1 モルに対して 0.08 モル
- DIR 化合物 (D - 2) …
銀 1 モルに対して 0.0015 モル
- カラードマゼンタカプラー (CW - 1) …
銀 1 モルに対して 0.009 モル
- DIR 化合物 (D - 1) …
銀 1 モルに対して 0.0010 モル
- DIR 化合物 (D - 3) …
銀 1 モルに対して 0.0030 モル
- (7) : 高感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層
- E a - 8 …銀塗布量 $1.4 g/m^2$
- 増感色素Ⅶ…
銀 1 モルに対して 1.5×10^{-3} モル
- 増感色素Ⅷ…
銀 1 モルに対して 1.0×10^{-4} モル
- マゼンタカプラー (M' - 1) …
銀 1 モルに対して 0.020 モル
- カラードマゼンタカプラー (CW - 1) …
銀 1 モルに対して 0.002 モル
- DIR 化合物 (D - 3) …
銀 1 モルに対して 0.0010 モル
- (8) : イエローフィルター層
- 黄色コロイド銀と 2,5-ジ-1-オクタール
- (11) : 第 1 保護層
- 炭素化銀 (AgI 1 モル %, 平均粒径 $0.7 \mu m$) …銀塗布量 $0.5 g/m^2$
- 紫外線吸収剤 UV - 1, UV - 2 (混合比 1 : 1) を含むゼラチン層。
- (12) : 第 2 保護層
- ポリメチルメタクリレート粒子 (平均直径 $1.5 \mu m$) 及びホルマリンスカベンジャー (HS - 1) を含むゼラチン層
- 尚各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤 (H - 1) や界面活性剤を添加した。
- 更に試料 41 における (6), (7) の M' - 1 を表 1 に示すカプラーに変更した以外は、試料 41 と同様にして試料 42 ~ 49 を作製した。
- 上記各試料の各層に含まれる化合物は下記の通りである。
- 増感色素Ⅰ : アンヒドロ-5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)チアカルボシアニルヒドロキシ

D

増感色素Ⅱ : アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-
(3-スルホプロピル)-4,5,4',5'-
ジベンゾチアカルボシアニンヒド
ロキシド

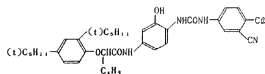
増感色素Ⅲ : アンヒドロ-5,5'-ジフェニル-9-
エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロ
ピル)オキシカルボシアニンヒド
ロキシド

増感色素Ⅳ : アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-
(3-スルホプロピル)-5,6,5',6'-
ジベンゾオキサカルボシアニンヒ
ドロキシド

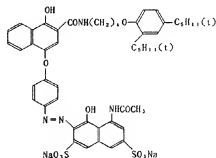
増感色素Ⅴ : アンヒドロ-3,3'-ジ-(3-スルホ
プロピル)-4,5-ベンゾ-5'-メト
キシチアシアニンアンヒドロキシ
ド

以下 余白

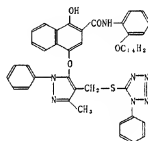
C' - I



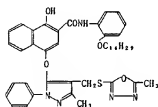
C C - I



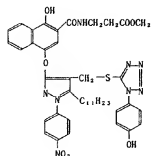
D - I



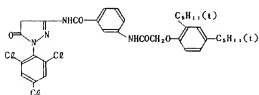
D - 2



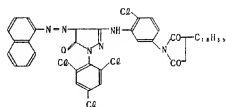
D - 3



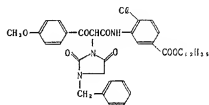
M' - I



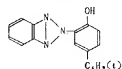
C M - I



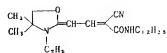
Y' - I



U V - I



U V - 2



H S - 1



H - 1



このようにして得られた試料41~49を、白色光を用いてウェッジ露光したのち、下記現像処理を行った。

処理工程(33℃)

発色現像	3分15秒
漂 白	6分30秒
水 洗	3分15秒
定 着	6分30秒
水 洗	3分15秒
安定化	1分30秒
乾 燥	

各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りである。

= 6.0に調整する。

〔定着液〕

チオ硫酸アンモニウム	175.0g
無水亜硫酸ナトリウム	8.5g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3g

水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH = 6.0に調整する。

〔安定化液〕

ホルマリン(37%水溶液)	1.5ml
コニダックス(コニカ株式会社製)	7.5ml

水を加えて1ℓとする。

得られたマゼンタ画像を濃度計を用いて濃度測定し、感度および最高濃度(D_{max})を求めた。

得られた結果を表-7に示す。(ただし、感度は試料41の感度を100とした時の相対感度)

以下余白

〔発色現像液〕

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-
N-(β-ヒドロキシエチル)-アニリ

ン・硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン・1/2硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロ三酢酸・3ナトリウム塩	
(1木塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g
水を加えて1ℓとする。	

〔漂白液〕

エチレンジアミン四酢酸鉄	
アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミン四酢酸2	
アンモニウム塩	10.0g
臭化アンモニウム	150.0g
水酢酸	10.0ml
水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いてpH	

表-7

試料No.	使用カプラー	感 度	D _{max}
41(比較)	M'-1	100	2.10
42(本発明)	M-16	111	2.51
43(")	M-17	112	2.51
44(")	M-18	114	2.51
45(")	M-20	114	2.55
46(")	M-21	113	2.52
47(")	M-22	113	2.53
48(")	M-27	112	2.52
49(")	M-28	111	2.54

表-7より本発明の試料は、いずれも感度、D_{max}とも高く、本発明に係るカプラーが高発色性を示す優れたカプラーであることがわかる。

実施例-7

使用するカプラーを表-8に示すものを用いる以外は、すべて実施例-6と同様にしてカラー感光材料試料50~56を作製した。

得られた試料を実施例-6と同様に処理して、得られたマゼンタ画像を濃度計を用いて濃度測定

し、感度と最高濃度(Dmax)を求めた。

得られた結果を表-8に示す。

(ただし、感度は試料50の感度を100とした時の相対感度)

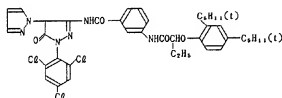
表-8

試料No.	使用カプラー	感度	Dmax
50(比較)	M'-2	100	2.50
51(本発明)	M-19	112	2.60
52(〃)	M-23	112	2.62
53(〃)	M-24	114	2.60
54(〃)	M-26	115	2.61
55(〃)	M-29	113	2.61
56(〃)	M-32	111	2.50

表-8より本発明のマゼンタカプラーを用いた試料は、感度、Dmaxとも比較カプラーを用いた試料より高く、優れたカラー感光材料であることがわかる。

出願人 コニカ株式会社

比較カプラー M'-2



手 続 完 了 正 査

平成 1 年 3 月 1 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第79217号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
名称 (127) コニカ株式会社
代表取締役 井手恵

連絡先

〒191

東京都日野市さくら町1番地

コニカ株式会社 (電話0425-83-1521)

特 許 部

4. 補正命令の日付

自 発

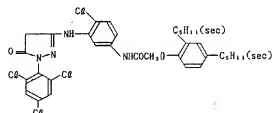
5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

- (1) 明細書第5頁第2行の「分光吸収特性が」を「分光吸収特性が」と補正する。
- (2) 同第39頁の比較カプラー1の構造を次のように補正する。

* 比較カプラー 1



特許 庁長 官 印

平成 1 年 5 月 31 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第79217号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) コニカ株式会社

代表取締役 井手 恵 生



連絡先

〒191

東京都日野市さくら町1番地

コニカ株式会社 (電話0425-83-1521)

特 許 部

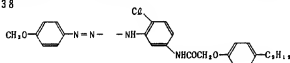
4. 補正命令の日付

自 発

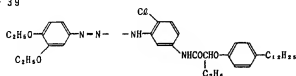


「 X R

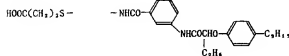
M - 38



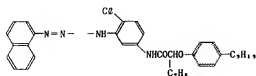
M - 39



M - 40



M - 41



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

発明の詳細な説明を次のように補正する。

- (1) 明細書第6頁第2行目の「分岐アルキル基を表す。」を「分岐アルキル基を表し、R'は炭素数5以上の直鎖アルキル基を表す」と補正する。
- (2) 同第8頁第19行目～第20行目の「アリアルオキシカルボニルアミノ等の各基」を「アリアルオキシカルボニルアミノ、アリアルアゾ、ナフチルアゾ等の各基」と補正する。
- (3) 同第15頁第1行を削除する。
- (4) 同第16頁第1行を削除する。
- (5) 同、同頁の例示マゼンタカプラーM-37構造式と下から第13行の間に以下の構造式を挿入する。

J